

CHEMICAL TREATMENT UNNECESSARY CLEAR COATING MATERIAL FOR METAL PLATE, CLEAR COATED METAL PLATE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**Publication number:** JP2003096385**Publication date:** 2003-04-03**Inventor:** NOMURA HIROMASA; UEDA KOHEI; KANAI HIROSHI; KIMATA YOSHIO; YOKOTA YOSHIYUKI; YOSHIDA MASAYA**Applicant:** NIPPON STEEL CORP; NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:**

- international: B05D5/06; B05D7/14; C08F220/12; C08F220/26; C08F220/34; C08F220/60; C09D5/00; C09D133/14; C09D161/20; C09D175/04; B05D5/06; B05D7/14; C08F220/00; C09D5/00; C09D133/14; C09D161/20; C09D175/04; (IPC1-7): C09D133/14; B05D5/06; B05D7/14; C08F220/12; C08F220/26; C08F220/34; C08F220/60; C09D5/00; C09D161/20; C09D175/04

- European:**Application number:** JP20010292177 20010925**Priority number(s):** JP20010292177 20010925

Report a data error here

Abstract of JP2003096385

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical treatment-unnecessary clear coating material for a metal plate, and to provide a clear coated metal plate and a method for producing the same.

SOLUTION: The chemical treatment-unnecessary clear coating material comprises a copolymerization acrylic polyol as the main component, an amino- plast resin or a polyisocyanate compound as the crosslinking agent and a solvent which can dissolve or disperse the above components, wherein the copolymerization acrylic polyol can be obtained by copolymerizing at least one of an ultraviolet-resistant polymerizable monomer and a cycloalkyl group- containing polymerizable monomer with a polymerizable monomer component containing indispensably a hydroxyl group-containing polymerizable monomer. The clear coated metal plate has at least one side covered with a coating film formed by coating the clear coating material followed by baking. The method comprises producing the clear coated metal plate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

2/5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-96385
(P2003-96385A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 9 D 133/14 | | C 0 9 D 133/14 | 4 D 0 7 5 |
| B 0 5 D 5/06 | | B 0 5 D 5/06 | C 4 J 0 3 8 |
| 7/14 | | 7/14 | 4 J 1 0 0 |
| C 0 8 F 220/12 | | C 0 8 F 220/12 | |
| 220/26 | | 220/26 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-292177(P2001-292177)

(22) 出願日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年9月1日
株式会社理工出版社発行の「塗装技術 第40巻 第9号」に発表

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 野村 広正

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

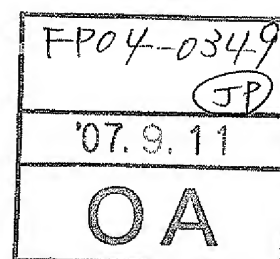
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非化成処理金属板用クリア塗料、クリア塗装金属板およびその製造方法

(57) 【要約】

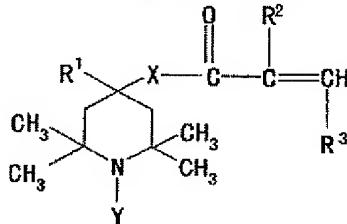
【課題】 化成処理が不要な金属板用クリア塗料、クリア塗装金属板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 重合性紫外線安定性単量体及びシクロアルキル基含有重合性単量体の一方または両方と水酸基含有重合性単量体を必須的に含む重合性単量体成分とを共重合して得られる共重合アクリルポリオールを主成分とし、さらに架橋剤であるアミノプラスト樹脂もしくはポリイソシアネート化合物と、これらを溶解もしくは分散させる溶剤を含有することを特徴とする化成処理が不要なクリア塗料、また、このクリア塗料を塗布・焼き付けしてなる塗膜を片面もしくは両面に有することを特徴とするクリア塗装金属板およびその製造方法。



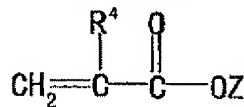
【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性紫外線安定性単量体及びシクロアルキル基含有重合性単量体的一方または両方と水酸基含有重合性単量体を必須的に含む重合性単量体成分を共重合して得られる共重合アクリルポリオールを主成分とし、さらに架橋剤であるアミノプラスト樹脂もしくはポ



... (1)

【一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはシアノ基、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～2のアルキル基、Xはイミノ基または酸素原子、Yは水素原子または炭素数1～18のアルキル基または $-CO-CR^2=CH-R^3$ を示す。】を有することを特徴とす



... (2)

【一般式(2)中、 R^4 は水素原子または炭素数1～2のアルキル基、Zは置換基を有しても良いシクロアルキル基を示す。】を有することを特徴とする請求項1または2に記載の非化成処理金属板用クリア塗料。

【請求項4】 化成処理を施すことなく、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のクリア塗料を塗布・焼き付けしてなる塗膜を片面もしくは両面に有することを特徴とするクリア塗装金属板。

【請求項5】 基材金属板がステンレス鋼板であることを特徴とする請求項4に記載のクリア塗装金属板。

【請求項6】 基材金属板がめっき鋼板であることを特徴とする請求項4に記載のクリア塗装金属板。

【請求項7】 基材金属板がアルミニウム合金板であることを特徴とする請求項4に記載のクリア塗装金属板。

【請求項8】 基材金属板の片面もしくは両面に、化成処理を施すことなく、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のクリア塗料を塗布・焼き付けし、塗膜とすることを特徴とするクリア塗装金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家電、建材等に用いられる塗装金属板に関わり、下地金属板の意匠を活かすプレコート塗装及びポストコート塗装のクリア塗装における化成処理が不要な金属板用クリア塗料、クリア塗装金属板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】クリア塗装金属板はその下地金属板の意匠を活かして、屋外建材分野や大型冷蔵庫等の家電分

リイソシアネート化合物と、これらを溶解もしくは分散させる溶剤を含有することを特徴とする非化成処理金属板用クリア塗料。

【請求項2】 重合性紫外線安定性単量体が、一般式(1)

【化1】

る請求項1に記載の非化成処理金属板用クリア塗料。

【請求項3】 シクロアルキル基含有重合性単量体が、一般式(2)

【化2】

野、さらにはキッチン周りなどに使用されてきた。一般にこのような金属板上に塗装を施す際にはクロメート処理(例えば、特開平11-86353号公報)やリン酸塩処理(例えば、特開平7-85511号公報)と呼ばれる化成処理が施され、その上にクリア塗料が施されていた。

【0003】化成処理の主たる目的は塗料密着性と耐食性の向上である。塗装前処理を施さないと長期間の使用でクリア塗装が剥離し、美観はもちろんのこと、耐食性の面でも問題が起こるため、化成処理はクリア塗装金属板において不可欠とされてきた。

【0004】例えば、屋外で使用する場合、長期の耐久性が必要であるため金属板の耐久性に加え、クリア塗膜の耐候性が必要とされている。しかし、耐候性に優れるふっ素系クリア塗膜は、化成処理を施していない金属板との密着性が悪く、長期間の屋外使用で剥離が生じてしまう。また、一般的に使用されているポリエステル系塗膜は密着性と同時に耐候性が劣っており、長期間の使用には適さない。

【0005】クリア塗装金属板の化成処理として主に用いられるクロメート処理は有色(茶褐色)であるため、着色顔料を含まないクリア塗装を施した場合、クロメート処理の色が透けて下地の金属板がやや黄色みがかって見える問題点があった。また、クロメート処理はわずかながら6価のクロムを含有するため、可能であれば、使用しないことが望まれていた。

【0006】リン酸塩処理の適用はクロメート処理に比べると少ないが、クロメート処理と同じく下地金属板がくすんでしまう外観上の問題点があった。

30

40

50

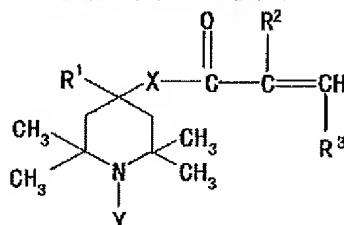
【0007】これらクリア塗装金属板の課題を解決する方法として、前処理としてクロメート処理やリン酸塩処理の代わりに無色のシランカップリング処理を使用することも可能であるが、シランカップリング処理は高価であるため、必ずしも最適な方法とは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決するものであり、具体的にはクリア塗装金属板の製造時におけるクロメート処理などの化成処理を無くすことによりクリア塗装金属板の外観の向上と環境適合性にも優れたクリア塗料、クリア塗装金属板およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決する手段を鋭意検討した結果、重合性紫外線安定性単量体及び／もしくはシクロアルキル基含有重合性単量体並びに水酸基含有重合性単量体を必須的に含む重合性単量体成分を、共重合して得られる共重合アクリルポリオールに、架橋剤としてアミノプラスト樹脂もしくはポリイソシアネート化合物を配合し、これらを溶剤に溶解もしくは分散させたクリア塗料が、クロメート処理などの化成処理を施さなくとも、金属板に良好に密着するこ

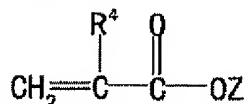


【0014】〔一般式（１）中、 R^1 は水素原子またはシアノ基、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～２のアルキル基、 X はイミノ基または酸素原子、 Y は水素原子または炭素数１～１８のアルキル基または $-CO-CR^2=CH-R^3$ を示す。〕を有することを特徴とする前記（１）に記載の非化成処理金属板用クリア塗料。

（３）シクロアルキル基含有重合性単量体が、一般式（２）

【0015】

【化４】



【0016】〔一般式（２）中、 R^4 は水素原子または炭素数１～２のアルキル基、 Z は置換基を有しても良いシクロアルキル基を示す。〕を有することを特徴とする前記（１）または（２）に記載の非化成処理金属板用クリア塗料。

（４）化成処理を施すことなく前記（１）乃至（３）に

とを見だし、本発明に至った。

【0010】本発明により、クロメート処理などの化成処理を施す必要がないので、環境に優しく、また、クロメート処理の黄色味が無いのでクリア塗装金属板の外観の向上が可能となるものである。

【0011】更に屋外等で使用した場合は、金属板への密着性と塗膜の耐候性が優れており、剥離や耐蝕性が優れ、塗膜外観の変化の少ない長期の耐久性が向上することを見だした。

【0012】本発明がその要旨とするところは以下のとおりである。

（１）重合性紫外線安定性単量体及びシクロアルキル基含有重合性単量体の一方または両方と水酸基含有重合性単量体を必須的に含む重合性単量体成分を共重合して得られる共重合アクリルポリオールを主成分とし、さらに架橋剤であるアミノプラスト樹脂もしくはポリイソシアネート化合物と、これらを溶解もしくは分散させる溶剤を含有することを特徴とする非化成処理金属板用クリア塗料。

（２）重合性紫外線安定性単量体が、一般式（１）

【0013】

【化３】

・・・（１）

記載のクリア塗料を塗布・焼き付けしてなる塗膜を片面もしくは両面に有することを特徴とするクリア塗装金属板。

（５）基材金属板がステンレス鋼板であることを特徴とする前記（４）に記載のクリア塗装金属板。

（６）基材金属板がめっき鋼板であることを特徴とする前記（４）に記載のクリア塗装金属板。

（７）基材金属板がアルミニウム合金板であることを特徴とする前記（４）に記載のクリア塗装金属板。

（８）基材金属板の片面もしくは両面に、化成処理を施すことなく前記（１）乃至（３）に記載のクリア塗料を塗布・焼き付けし、塗膜とすることを特徴とするクリア塗装金属板の製造方法。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明に使用されるクリア塗装用塗料は、重合性紫外線安定性単量体及び／もしくはシクロアルキル基含有重合性単量体並びに水酸基含有重合性単量体を、必須的に含む重合性単量体成分を共重合して得られる共重合アクリルポリオールと、架橋剤としてアミノプラスト樹脂もしくはポリイソシアネート化合物とを含ん

で構成されている。

【0019】まず、共重合アクリルポリオールを形成する重合性単量体（以下、単に単量体成分と称する）について説明する。

【0020】上記単量体成分に用いる重合性紫外線安定性単量体は、本来、紫外線に対して安定化させる能力を付与するものであるが、共重合アクリルポリオールに組み入れることにより優れた金属板への密着性も発現することを見いだした。

【0021】このような性能を発揮する重合性紫外線安定性単量体は、例えば、立体障害を受けているアミノ基を分子内に少なくとも1つ有し、かつ、重合性不飽和結合を分子内に少なくとも1つ有するヒンダードアミン系化合物である。上記の立体障害を受けているアミノ基はその窒素原子が少なくとも2つの4級炭素と結合していることが望ましい。

【0022】上記重合性紫外線安定性単量体としては、分子内に、立体障害を受けているピペリジニル基と、重合性不飽和基とをそれぞれ少なくとも1つ有する重合性紫外線安定性単量体が特に好適に使用されるが、中でも前記一般式(1)で示される物質が最も代表的に使用される。なお、一般式(1)のR¹は水素原子またはシアノ基、R²とR³はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～2のアルキル基、Xはイミノ基または酸素原子、Yは水素原子または炭素数1～18のアルキル基または-CO-CR²=CHR³を示す（式中R²とR³は前記と同じ意味）。

【0023】具体的に化合物名を挙げて説明する。重合性紫外線安定性単量体としては、例えば4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイルアミノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等を挙げることができ、これらの1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0024】次に、シクロアルキル基含有重合性単量体について説明する。シクロアルキル基含有重合性単量体は、共重合アクリルポリオールの金属板に対する密着性向上に必要なシクロアルキル基を分子内に少なくとも1つ含有し、かつ重合性不飽和結合を分子内に少なくとも1つ含有する化合物であればよい。

【0025】上記シクロアルキル基含有重合性単量体としては、前記一般式(2)で表されるシクロアルキル基

含有重合性単量体が、最も好適に使用される。前記一般式(2)で表されるシクロアルキル基含有重合性単量体は、式中R⁴で示される置換基が水素原子または炭素数1～2のアルキル基で構成され、Zで示される置換記が、置換基を有しても良いシクロアルキル基で構成される化合物である。

【0026】具体的に化合物名を挙げて説明する。シクロアルキル基含有重合性単量体としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられるが、特に限定されるものではない。シクロアルキル基含有重合性単量体は1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0027】次に水酸基含有重合性単量体について説明する。水酸基含有重合性単量体は、分子内に、水酸基と重合性不飽和結合とをそれぞれ少なくとも1つ有する化合物であればよいが、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好適である。水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、特に限定されるものではない。水酸基含有重合性単量体は1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0028】単量体成分は、必要に応じて、上記各単量体（つまり、重合性紫外線安定性単量体、シクロアルキル基含有重合性単量体、および水酸基含有重合性単量体）以外に、重合性の単量体を含んでも良い。このような単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、2-(メタ)アクリロイルエチルアシッドホスフェート等の酸基含有不飽和単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ターシャリブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N'-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の含窒素不飽和単量体；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族不飽和単量体；酢酸ビニル等のビニルエステル；ビニルエーテル；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和シアン化合物等；ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロプロピルメトキシシラン等の含珪素不飽和単量体；2-(2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキ

シエチルフェニル)-2-H-ベンゾトリアゾール等の重合性紫外線吸収性単量体が挙げられるが、特に限定されるものではない。その他の単量体、必要に応じて一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0029】上記の重合性単量体の成分の共重合については、特に規定するものではないが、各単量体の含有率は、重合性紫外線安定性単量体0.1~10.0質量%、シクロアルキル基含有重合性単量体5.0~98.0質量%、水酸基含有重合性単量体2.0~35.0質量%、その他の重合性単量体0~97.9質量%の範囲内において、共重合アクリルポリオール100質量%を構成することが好ましい。特に好ましくは、重合性紫外線安定性単量体0.2~5質量%、シクロアルキル基含有重合性単量体15~70質量%、水酸基含有重合性単量体5~30質量%、その他の重合性単量体0~94.8質量%の範囲内において、共重合アクリルポリオール100質量%を構成することが好ましい。

【0030】本発明に用いるアクリルポリオールは、公知の手法、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法により重合して得られる。溶液重合法を採用する際に使用できる溶剤としては、キシレン等の芳香族炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エステル類などを挙げる事ができ、これらの有機溶剤は単独または混合溶剤として使用される。また、重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ブチルパーオキサイドなどの通常のラジカル重合開始剤を挙げる事ができる。

【0031】本発明のクリア塗装金属板用塗料の架橋剤としてはアミノプラスト樹脂またはポリイソシアネート化合物を用いる。

【0032】架橋剤のアミノプラスト樹脂とは、メラミンやグアナミン等のアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物であり、アミノ樹脂とも呼ばれている。アミノプラスト樹脂としては、例えば、メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂等のメラミン樹脂；ブチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ブチルエーテル化シクロヘキシルベンゾグアナミン樹脂等のグアナミン樹脂が挙げられる。アミノプラスト樹脂と前記アクリルポリオールとの配合比は、10:90質量%から50:50質量%とすることが好ましい。これら例示の化合物は、一種類のみを用いてもよく、また二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0033】架橋剤のポリイソシアネート化合物としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を含んでいればよく、例えば、トリメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらジイソシアネートの誘導体であるトリメチロールプロパンアダクト体、ビ

ユーレット体、イソシアヌレート体等のアダクトポリイソシアネート化合物を挙げる事ができ、さらに、イソシアネート化合物のイソシアネート基をε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、オキシム、アルコール等の化合物でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物等を挙げる事ができる。ポリイソシアネート化合物と前記アクリルポリオールとの配合は、アクリルポリオール中のOH基1モルに対してイソシアネート基が0.3~2.0モルとすることがよい。

【0034】また、アミノプラスト樹脂とポリイソシアネート樹脂を必要に応じて、混合して使用しても良い。

【0035】そして、クリア塗料には硬化を促進させるための硬化触媒を含んでもよい。硬化触媒としては、ジブチレンジラウリレート、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ等の有機スズ化合物、第3級アミン等が挙げられ、これらを1種のみでもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。クリア塗料には、さらに添加剤として、レベリング効果剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、安定剤、可塑剤、ワックス、シランカップリング剤、シリカゾル、添加型紫外線安定剤などを混合させて塗料化してもよい。また、必要に応じて、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等を含んでもよい。これら添加剤は一種のみを用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。ワックスとしては酸化ポリエチレンが安定性と外観の面から優れている。

【0036】また、クリア塗料には透明性が損なわれない範囲で、パール、マイカ、金属粉、着色顔料や染料を添加してもよい。

【0037】クリア塗料はクロメート処理等の一般的に使用されている化成処理を施すことなく、金属板に直接塗装する。塗料は、はけ、ロールコート、カーテンフローコート、ローラーカーテンコート、静電塗装機、ブレードコート、ダイコート等を用いて、金属板の少なくとも片面に塗膜膜厚が1~40μmになるように塗布する。1μm未満では外観不良が起り、40μm超では加工性が低下する。塗布した後は、焼き付けによって硬化乾燥させる。塗料を焼き付けるには熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉、遠赤外線炉、エネルギー線硬化炉を用いて加熱すればよい。塗料の焼き付け温度は150℃以上320℃未満であることが望ましい。焼き付け温度が150℃未満であると、塗料中の溶剤が十分に揮発せず、塗料の硬化不足により良好な塗膜を形成できないおそれがあるので好ましくない。一方、塗料の焼き付け温度が320℃以上であると、塗料中の樹脂成分の熱劣化が起り、外観および加工性の面で問題が発生するため好ましくない。

【0038】本発明に使用される金属板はステンレス鋼板、めっき鋼板およびアルミニウム合金板である。ステンレス鋼板としてはフェライト系ステンレス鋼板、マル

テンサイト系ステンレス鋼板、オーステナイト系ステンレス鋼板等が挙げられる。めっき鋼板としては亜鉛めっき鋼板、亜鉛-鉄合金めっき鋼板、亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、亜鉛-クロム合金めっき鋼板、亜鉛-アルミ合金めっき鋼板、アルミめっき鋼板、亜鉛-アルミ-マグネシウム合金めっき鋼板、亜鉛-アルミ-マグネシウム-シリコン合金めっき鋼板、アルミ-シリコン合金めっき鋼板、亜鉛めっきステンレス鋼板、アルミめっきステンレス鋼板等が挙げられる。アルミニウム合金板としてはJIS1000番系（純Al系）、JIS2000番系（Al-Cu系）、JIS3000番系（Al-Mn系）、JIS4000番系（Al-Si系）、JIS5000番系（Al-Mg系）、JIS6000番系（Al-Mg-Si系）、JIS7000番系（Al-Zn系）等が挙げられる。

【0039】金属板の塗装前処理としては、水洗、湯洗、酸洗、アルカリ脱脂、研削、研磨等があり、必要に応じてこれらを単独もしくは組み合わせて行うとよい。塗装前処理の条件は適宜選択すればよい。

【0040】従来は、塗装前処理（水洗、湯洗、酸洗、アルカリ脱脂、研削、研磨等）→化成処理（クロメート処理等）→塗装、という工程で塗装を行ったが、本発明によると化成処理が不要となるため、塗装前処理→塗装、という工程となる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例の「部」は「質量部」を示し、「%」は「質量%」を示す。

（クリア塗料A製造例）攪拌機、温度計、冷却器、窒素ガス導入管のついた4つ口フラスコに、窒素ガス気流下、初期溶剤としてキシレン33部、酢酸n-ブチル33部を仕込み、95℃に昇温した中に、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンを5部、シクロヘキシルメタクリレートを33部、ステアрилメタクリレートを17.5部、ブチルアクリレートを25部、メチルメタクリレートを9部、ヒドロキシエチルアクリレートを3部、アクリル酸を7.5部、アゾビスイソブチルニトリル3部からなる重合性単量体成分を3時間かけて滴下し、更に95℃で2時間保持後、110℃に昇温後2時間保持したのち、キシレン17部、酢酸n-ブチル17部を添加し、不揮発分50%のアクリルポリオール樹脂溶液を得た。このアクリルポリオール樹脂溶液に、硬化剤としてヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体のオキシムブロック体（商品名「デスモジュールBL3175」、住友バイエルウレタン（株）製）をOH/NCO=1:1等量で混合し、硬化触媒としてジブチルチンジラウレートに対樹脂固形分比で250ppm混合し、本発明のクリア塗料Aとした。

（クリア塗料B～D製造例）クリア塗料Aと同様にして表1に示した組成によりアクリルポリオール樹脂溶液B

～Dを得た。その後の硬化剤との配合等は実施例1と同様に行ない、クリア塗料B～Dを得た。

【0042】

【表1】

| 実 施 例 | 樹脂B | 樹脂C | 樹脂D |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|
| 重合性不飽和単量体(部) | | | |
| メタクリル酸 | 1 | 2 | 3 |
| 2-ヒドロキシエチル メタクリレート | 10 | 15 | 20 |
| シクロヘキシル メタクリレート | 40 | 0 | 65 |
| メチルメタクリレート | 9 | 48 | — |
| n-ブチルアクリレート | 20 | 22 | — |
| 2-エチルヘキシル アクリレート | 20 | 11 | 10 |
| 4-メタクリロキシ-1,2,2,6,6- ペンタメチルピペリジン | 0 | 2 | 1 |
| ジメチルアミノ プロピルアクリルアミド | 0 | 0 | 1 |
| 初期溶剤 | | | |
| キシレン | 33 | 33 | 33 |
| 酢酸n-ブチル | 33 | 33 | 33 |
| 開始剤 | | | |
| アゾビス メチルブチロニトリル | 2 | 1.5 | 1 |
| 重合反応時の温度(℃) | 95 | 95 | 95 |
| 不 揮 発 分(%) | 50 | 50 | 50 |

【0043】比較のクリア塗料としては高分子ポリエステル樹脂塗料（NSC100、日本ペイント（株）製）を使用した。

【0044】金属板としては溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量Z18）とステンレス鋼板（SUS304、SUS430）とアルミニウム合金板（JIS A3005（Al-Mn系））を使用した。何れも板厚は0.8mmである。

【0045】これら金属板試料に対してアルカリ脱脂処理を施した後、本発明の塗料を塗布し、熱風加熱炉で、焼き付け温度（PMT）230℃の条件で加熱硬化させた。

【0046】また、比較として、塗布型クロメート処理を施したもの、塗装を施さないステンレス鋼板（SUS304、SUS430）も評価した。

【0047】作製した供試材の耐水密着性と耐食性を下記条件で評価した。なお塗装を施さないステンレス鋼板の評価は耐食性のみとした。

1) 耐水密着性

上記の方法で作製したクリア塗装金属板を沸騰水に30分間浸漬した。その後、JIS K5400に記載されている基盤目試験法に準拠して基盤目を付けて、さらに7mmのエリクセン加工をした。その加工部に粘着テープ（「セロテープ（登録商標）」、ニチバン（株）製）を貼り付け、速やかに斜め45°の方向に引っ張って剥離させて

100個の基盤目の内で剥離した基盤目の数を数えた。剥離の程度により5段階で評価し、4以上を合格とした。

【0048】

【表2】

| 評点 | ステンレス鋼板、めっき鋼板、アルミニウム合金板共通 |
|----|---------------------------|
| 5 | 剥離無し |
| 4 | 剥離面積率5%未満 |
| 3 | 剥離面積率5%以上30%未満 |
| 2 | 剥離面積率30%以上70%未満 |
| 1 | 剥離面積率70%以上 |

【0049】2) 耐食性試験

沖縄県具志頭村の海から約100mの地点で屋外暴露試験を行った。試験片は150mm×60mmのサイズに切断し、切断端面はそのままとしてシール塗装は行わなかった。屋外暴露試験は1年間行い、ステンレス鋼板の場合は平面部の赤錆の発生の程度で5段階の評価を行い、めっき鋼板とアルミニウム合金板の場合は切断端面からの膨れ幅の程度で5段階の評価を行った。3以上を合格とした。

【0050】

【表3】

| 評点 | ステンレス鋼板の評点 | めっき鋼板とアルミニウム合金板の評点 |
|----|------------------|--------------------|
| 5 | 赤錆無し | 膨れ無し |
| 4 | 赤錆面積率：10%未満 | 最大膨れ幅：2mm未満 |
| 3 | 赤錆面積率：10%超25%未満 | 最大膨れ幅：2mm超、3mm未満 |
| 2 | 赤錆面積率：25%超、50%未満 | 最大膨れ幅：3mm超、5mm未満 |
| 1 | 赤錆面積率：50%超 | 最大膨れ幅：5mm超 |

【0051】

【表4】

表4 金属板が溶融亜鉛めっき鋼板の例

| 塗料 | クロム処理の有無 | 膜厚/ μm | 焼き付け温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 密着性 | 耐食性 | 外観 |
|----------|----------|-------------------|----------------------------|-----|-----|-----------|
| 本発明の塗料A | 無し | 1 | 230 | 5 | 4 | |
| | 無し | 3 | 230 | 5 | 4 | |
| | 無し | 35 | 230 | 4 | 4 | |
| | 無し | 0.5 | 230 | 5 | 2 | |
| | 無し | 45 | 230 | 2 | 4 | |
| | 有り | 1 | 230 | 5 | 4 | クロムの色が見える |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 4 | クロムの色が見える |
| | 有り | 35 | 230 | 4 | 4 | クロムの色が見える |
| ポリエステル塗料 | 無し | 3 | 230 | 4 | 2 | |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 3 | クロムの色が見える |

【0052】

【表5】

表5 金属板がステンレス鋼板(SUS304)の例

| 塗料 | クロム処理の有無 | 膜厚/ μm | 焼き付け温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 密着性 | 耐食性 | 外観 |
|----------|----------|-------------------|----------------------------|-----|-----|-----------|
| 本発明の塗料A | 無し | 1 | 230 | 5 | 4 | |
| | 無し | 3 | 230 | 5 | 4 | |
| | 無し | 35 | 230 | 4 | 4 | |
| | 無し | 0.5 | 230 | 5 | 2 | |
| | 無し | 45 | 230 | 2 | 4 | |
| | 有り | 1 | 230 | 5 | 4 | クロムの色が見える |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 4 | クロムの色が見える |
| | 有り | 35 | 230 | 4 | 4 | クロムの色が見える |
| ポリエステル塗料 | 無し | 3 | 230 | 4 | 3 | |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 4 | クロムの色が見える |
| 塗料無し | 無し | — | — | — | 2 | |

【0053】

【表6】

表6 金属板がステンレス鋼板(SUS430)の例

| 塗料 | クロム処理の有無 | 膜厚/ μm | 焼き付け温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 密着性 | 耐食性 | 外観 |
|-------------|----------|-------------------|----------------------------|-----|-----|-------------|
| 本発明のクリア塗料 A | 無し | 1 | 230 | 5 | 3 | |
| | 無し | 3 | 230 | 5 | 3 | |
| | 無し | 35 | 230 | 4 | 4 | |
| | 無し | 0.5 | 230 | 5 | 2 | |
| | 無し | 45 | 230 | 2 | 4 | |
| | 有り | 1 | 230 | 5 | 3 | クロム処理の色が見える |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 3 | クロム処理の色が見える |
| | 有り | 35 | 230 | 4 | 4 | クロム処理の色が見える |
| | 有り | 45 | 230 | 2 | 4 | クロム処理の色が見える |
| ポリエステル塗料 | 無し | 3 | 230 | 4 | 2 | |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 3 | クロム処理の色が見える |
| 塗装無し | 無し | — | — | — | 1 | |

【0054】

【表7】

表7 金属板がアルミニウム合金板(JIS A3005)の例

| 塗料 | クロム処理の有無 | 膜厚/ μm | 焼き付け温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 密着性 | 耐食性 | 外観 |
|-------------|----------|-------------------|----------------------------|-----|-----|-------------|
| 本発明のクリア塗料 A | 無し | 1 | 230 | 5 | 3 | |
| | 無し | 3 | 230 | 5 | 4 | |
| | 無し | 35 | 230 | 5 | 4 | |
| | 無し | 0.5 | 230 | 5 | 2 | |
| | 無し | 45 | 230 | 2 | 4 | |
| | 有り | 1 | 230 | 5 | 3 | クロム処理の色が見える |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 4 | クロム処理の色が見える |
| | 有り | 35 | 230 | 3 | 4 | クロム処理の色が見える |
| | 有り | 45 | 230 | 2 | 4 | クロム処理の色が見える |
| ポリエステル塗料 | 無し | 3 | 230 | 3 | 2 | |
| | 有り | 3 | 230 | 5 | 3 | クロム処理の色が見える |

【0055】表4～表7に示すように、本発明のクリア塗装金属板はクロム処理等の塗装前処理を行わなくとも、良好な加工性（密着性）と耐食性を有するものであった。また、裸耐食性ではSUS304よりSUS430の方が劣るが、本発明のクリア塗装をSUS430に施すことにより、未塗装のSUS304よりも優れた耐食性を示すようになった。

【0056】

【発明の効果】本発明によるとクリア塗装金属板の化成処理であるクロム処理が不要となるため、クロム処理による黄色みが無くなり外観が向上するようになり、さらに、6価のCrを使用することもないので、環境面からも優れたクリア塗料、クリア塗装金属板およびその製造方法を提供することが可能となる。したがって、本発明の産業上の価値は極めて高いといえる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 8 F 220/34

C 0 8 F 220/34

220/60

220/60

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

161/20

161/20

175/04

175/04

(72) 発明者 植田 浩平

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 金井 洋

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 木全 芳夫
千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内
(72) 発明者 横田 善行
大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
株式会社日本触媒内

(72) 発明者 ▲吉▼田 雅也
大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
株式会社日本触媒内
F ターム (参考) 4D075 BB26Z DB01 DB04 DB05
DB07 DC02 DC18 EA05 EA19
EB38
4J038 CG141 CH071 CJ131 DA132
DA162 DA172 DG262 DG302
GA08 KA04 PB05 PB07 PC02
4J100 AL08P AL08Q AL09R AM21P
BC04Q BC65P CA04 CA05
DA61 JA01